

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl<sup>6</sup>

H01M 4/02

## [12] 发明专利申请公开说明书

H01M 4/38 H01M 4/58

H01M 4/50 H01M 10/40



[21] 申请号 97112800.6

[43]公开日 1998年1月14日

[11] 公开号 CN 1170243A

[22]申请日 97.6.16

[30]优先权

[32]96.6.17 [33]JP[31]155115/96

[32]97.5.20 [33]JP[31]129486/97

[71]申请人 株式会社日立制作所

地址 日本东京

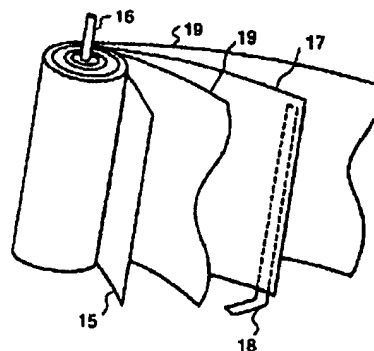
[72]发明人 武内 潜士 本棒英利 村中 廉  
山内 修子 吉川正刚[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标  
事务所  
代理人 王以平

权利要求书 2 页 说明书 25 页 附图页数 3 页

[54]发明名称 锂二次电池

[57]摘要

本发明目的是提供具有高能量密度、长寿命、低成本、改善安全性和高输出密度的锂二次电池。本发明特征是，在锂离子二次电池中使用带有或混有与锂形成合金的金属小颗粒、含有不与锂形成任何合金的金属，金属在 5—10wt% 范围内的高结晶碳或非晶碳作负极材料。



(BJ)第 1456 号

## 权 利 要 求 书

1. 基于锂离子的嵌入-脱逸反应的锂二次电池, 包括正极、负极和电解溶液, 其特征在于

所述负极由保持碳颗粒的集电体组成, 所述碳颗粒带有与锂形成合金的金属和不与锂形成任何合金的金属, 或者由与锂形成合金的所述金属和不与锂形成任何合金的所述金属形成的合金。

2. 如权利要求 1 的锂二次电池, 其特征在于

与锂形成合金的所述金属和不与锂形成任何合金的所述金属每个都具有等于或小于  $1000\text{\AA}$  的粒径。

3. 如权利要求 1 的锂二次电池, 其特征在于

与锂形成合金的所述金属同不与锂形成任何合金的所述金属之比是在  $1: 9 \sim 9: 1$  的范围内。

4. 如权利要求 1 的锂二次电池, 其特征在于

与锂形成合金的所述金属按照等于或小于每 1 个锂原子 7 个金属原子的原子比来与锂形成合金。

5. 如权利要求 1 的锂二次电池, 其特征在于

与锂形成合金的所述金属和不与锂形成任何合金的所述金属每个具有等于或小于  $1000\text{\AA}$  的粒径, 且

在所述碳颗粒带有的所述金属中, 按等于或小于每 1 个锂原子 7 个金属原子的原子比不与锂形成任何合金的所述金属的份数  $X$  是在  $0 < X \leq 1$  的范围内。

6. 如权利要求 1 的锂二次电池, 其特征在于

所述负极的、由石墨系碳材料或非晶系碳材料带有的所述金属包含从 Al、Ag 和 Sn 构成组中选择的至少任何一种元素和 Cu。

7. 如权利要求 1 的锂二次电池, 其特征在于

所述正极包含含有 Mn 的过渡金属氧化物。

8. 如权利要求 7 的锂二次电池, 其特征在于

含 Mn 的所述过渡金属氧化物的组成表示成如下分子式:

$\text{LiMn}_2\text{O}_4$  或  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_{4-z}$  ( $0 < x \leq 0.3, 0 \leq z < 2$ ),  $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_2$  ( $0 < x \leq 1.3, 0 \leq y < 1, \text{M: B, Al, Si, Ge, Ga, Fe, Cu, Co, Mg, Ca, Ti, V, Cr, Ni, Ag, Sn, 次生过渡金属元素中至少一种}$ ),  $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_{4-z}$  ( $0 < x \leq 1.3, 0 \leq y < 2, 0 \leq z < 2, \text{M: B, Al, Si, Ge, Ga, Fe, Cu, Co, Mg, Ca, Ti, V, Cr, Ni, Ag, Sn, 次生过渡金属元素中至少一种}$ ), 或者

$\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_{4-z}$  ( $0 < x \leq 1.3, 0 \leq y < 0.1, 0 \leq z < 2, \text{M: B, Mg 和 Ca 中至少一种}$ ),  $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_{4-z}$  ( $0 < x \leq 1.3, 0 \leq y < 0.3, 0 \leq z < 2, \text{M: Al, Si, Ge, Ga, Fe, Cu, Co, Ti, V, Cr 和 Ni 中至少一种}$ ).

9. 一种装有驱动马达的电动车辆, 其电源是如权利要求 1 所述的锂二次电池。

10. 装有权利要求 1 的锂二次电池作为驱动电源的家用电子装置、家用电气装置和便携式装置。

11. 装有权利要求 1 的锂二次电池作为电源的个人计算机、便携式信息终端、便携式电子装置和小型家用能量存储装置。

12. 装有驱动马达的摩托车, 其电源是权利要求 1 的锂二次电池。

# 说明书

## 锂二次电池

本发明涉及锂二次电池；本发明尤其是涉及锂二次电池的负极，该锂二次电池具有大的放电容量、输出功率密度和充电-放电速率，以及优良的循环特性。锂二次电池能用作电动汽车、后备存储器、便携式装置及类似物的驱动电源。例如，通过组装到如笔记本个人电脑、文字处理器、便携式电话、无绳电话、便携式传真机、便携式打印机、立体声耳机、视频电影、液晶 TV 装置、轻便吸尘器、便携式 CD 播放机、电动剃刀、电子翻译机、自动电话、收发报机、电动工具、存储卡等这样的电子装置中使用锂二次电池。

锂二次电池也用作象医疗装置，例如，起搏器、助听器、按摩器等这样的消费器的电源。而且，锂二次电池能用作太空装置的电源。锂二次电池能用作与太阳能电池结合的电源。

作为锂二次电池的负极，使用锂金属 (Li) 和象 Li-Al、Li-Pb 等的合金。然而，上述现有锂电池由于树脂状锂的沉淀具有趋于导致电池负极和正极之间短路这样的缺陷，并且现有电池也具有象短循环寿命和低能量密度这样的缺陷。目前，为克服上述缺陷，正积极研究使用碳作负极。例如，在 JP - A - 5 - 299073 (1993)，JP - A - 2 - 121258 (1990)，JP - A - 6 - 349482 (1994) 和 JP - A - 7 - 335263 (1995) 中已公开了一些碳负极。在 JP - 5 - 299073 (1993) 中公开的组分采用碳复合体作电极材料，该碳复合体包括高结晶碳颗粒形成芯，其表面覆盖含 VIII 族金属元素的膜并且又用碳涂敷此膜。从而，有任意层结构的碳材料增加锂的嵌入，同时电极的大表面积极大地提高充放电容量和充放电速率。根据 JP - A - 2 - 121258 (1990)，通过使用  $H/C < 0.15$ 、间距  $> 3.37 \text{ \AA}$  和  $L_C < 150 \text{ \AA}$  的六方晶碳材料和能与锂形成合金的金属的混合物，这里  $L_C$  是 C 轴方向的晶格大小，就能获得长的充放电循环寿命和具有大电流的优选充放电特性。根据 JP - A - 6 - 349482

(1994), 氧化铜沉积在允许锂嵌入-脱逸 (deintercalation) 的石墨颗粒的整个或部分表面的碳复合体用作电极材料。从而, 因为锂和铜的复合氧化物可逆地形成在电化学还原的氧化铜上, 增加容量变成可能。根据 JP - A - 7 - 335263 (1995), 通过把作为导电助剂的金属加入到用作正极或负极中活性材料的碳中就能降低活性材料相互间的接触电阻。如上所述通过把金属加入碳中也能降低集电体和活性材料之间的接触电阻, 相应地, 即使高速率放电 (大电流放电) 也尽可能抑制了容量降低。仅考虑负极, 除象镍、铜、银、铝、和类似物这样的金属载体外, 还把象不锈钢、坡莫合金和类似物这样的合金加入到碳中就能防止碳的取向。结果, 因为侧平面面对电解质取向的碳颗粒部分增加并且离子扩散容易进行, 大电流放电变成可能。在 JP - A - 8 - 273702 (1996) 中, 本发明的发明人提出具有增加容量、增加能量密度和优良循环耐久特性的锂二次电池, 其中含有表面直径最大  $100\text{\AA}$ 、能与锂形成合金的金属颗粒的碳颗粒用作负极材料。然而, 无论如何, 因为负极制备困难并且未利用碳的理论容量, 所以能量密度没有充分增加。特别是要解决象显著提高快速充放电 (大电流充放电) 方面的问题。相应地, 锂二次电池没有足够的能量密度和装载在电动汽车和摩托车上的功率密度。

如上所述, 当碳材料或碳复合材料用作负极材料时, 仍要解决象不能利用碳的理论容量、负极碳材料制备困难、不能快速充放电 (大电流充放电) 这样的问题。

本发明的发明人致力于解决上述问题的研究, 并且通过利用由特殊成分组成的负极就能实现具有增加容量、能快速充放电工作和优良循环耐久特性的改进锂二次电池。本发明目的之一是提供上述改进的锂二次电池。

本发明的发明人获得如下结果, 并基于此结果达到本发明。

首先, 研究现有负极 1 和改进负极 2 的循环特性。循环特性的测定结果如图 1 所示。用于负极的碳材料是已纯化处理的天然石墨, 它的平均颗粒大小是约  $11\text{ }\mu\text{m}$ 。乙烯-丙烯的二乙基苯溶液的三元共聚物 (此后简称 EPDM) 作为粘合剂加入到碳材料中制膏, 其中碳材料和 EPDM 的重量比是 94: 6, 把此膏涂敷在  $20\text{ }\mu\text{m}$  厚铜箔制成的集电体上。另

外, 把此膏充填到 0.9mm 厚、孔隙率 93 % 的三维网状结构多孔铜金属制成的另一集电体中。此后, 前者称作现有负极, 而后者称作改进负极。两集电体在空气中干燥后在 80 ℃ 的真空中干燥 3 小时。此后用 0.5 吨/cm<sup>2</sup> 的压力, 把集电体分别制作成负极, 接着, 所制负极在 150 ℃ 真空中干燥 2 小时。用微孔聚丙烯膜制成的隔板把一个负极面对锂金属制成的一反电极, 隔板夹在上述两电极之间来组装测试电池。在上述测试电池中使用 1mol 的 LiPF<sub>6</sub>/碳酸亚乙酯-二甲氧基乙烷(此后简称 EC - DME) 电解溶液和锂金属制成的参比电极。利用上述测试电池, 用每 1 克碳 120mA 的充放电速率和 0.01 ~ 1.0V 的电位宽度对各上述现有负极和改进负极做循环测试。

如图 1 所示, 循环测试结果表明, 当使用现有负极 1 时, 每循环放电容量降低并在约 500 次循环后放电容量降至约初始放电容量的 60 %。反之, 当使用改进负极 2 时, 甚至 500 次循环后放电容量的降低是低至 4.5 %, 这就意识到改进集电体的优点。上述实验事实的原因可能是, 具有三维网状结构的改进电极能抑制由于随重复充放电的体积变化导致的电极膨胀而降低碳颗粒之间的集电效果。然后, 为证实上述假想, 进行下面第二实验。即, 研究如果把任何金属纤维加入负极材料, 是否能获得与上述实验相同的效果。

第二实验结果如图 2 所示。其结果如图 2 所示的第二实验几乎与其结果如图 1 所示的第一实验相同的进行。第二实验详情如下。

用于负极的碳材料是平均颗粒尺寸约 3 μm 的人造石墨, 它与直径 10 μm 的铜纤维混合, 重量比为 90: 10。聚偏氟乙烯的 N - 甲基吡咯烷酮溶液(此后简称 PVDF) 加入混合物中作为粘合剂, 制成膏, 其中混合物和 PVDF 的重量比是 90: 10, 把膏涂敷在 20 μm 厚的铜箔制成的集电体上。集电体在空气中干燥后在 80 ℃ 的真空中干燥 3 小时, 此后用 0.5 吨/cm<sup>2</sup> 的压力把集电体制作成负极, 接着, 已制成的负极在 120 ℃ 的真空中干燥 2 小时。用微孔聚丙烯膜制成的隔板把负极面对锂金属制成的反电极, 隔板夹在上述两电极之间来组装测试电池。在上述测试电池中使用 1mol 的 LiPF<sub>6</sub>/碳酸亚乙酯-二甲氧基乙烷(此后简称 EC - DME) 电解溶液和锂金属制成的参比电极。充放电速率是每 1 克碳

极是近似相同的值。

( 实施例 9 )

除混合 Cu 和 Ag, 使 Cu:Ag 的重量比变成 3: 1 外, 按照与实施例 1 中所用的相同操作获得粉末。使用所获得的粉末, 进行与实施例 7 中所用的相同负极评估测试。放电容量与使用粉末 A 的负极是近似相同的值。

( 实施例 10 )

除混合 Cu 和 Ag, 使 Cu:Ag 的重量比变成 1: 3 外, 按照与实施例 1 中所用的相同操作获得粉末。使用所获得的粉末, 进行与实施例 7 中所用的相同负极评估测试。放电容量与使用粉末 A 的负极是近似相同的值。

( 实施例 11 )

除混合 Cu 和 Ag, 使 Cu:Ag 的重量比变成 9: 1 外, 按照与实施例 1 中所用的相同操作获得粉末。使用所获得的粉末, 进行与实施例 7 中所用的相同负极评估测试。与使用粉末 A 的负极的 370mAh/g 相比, 获得的放电容量是 350mAh/g。

( 实施例 12 )

除混合 Cu 和 Ag, 使 Cu:Ag 的重量比变成 1: 9 外, 按照与实施例 1 中所用的相同操作获得粉末。使用所获得的粉末, 进行与实施例 7 中所用的相同负极评估测试。获得的放电容量是 360mAh/g。

( 实施例 13 )

除了用 d00z 面的 X 射线分析确定的晶格间距为 3.85Å 的非晶石墨代替 20 份重量的人造石墨外, 按照实施例 1 中所用的相同操作获得粉末。使用获得的粉末, 进行与实施例 7 中所用的相同负极评估测试。获得的放电容量与使用粉末 A 的负极是近似相同的值。

( 实施例 14 )

用 1M LiPF<sub>6</sub>/EC-DMC 的电解溶液制造电池, 该电池包括正极 15、负极 17 和 25 μm 厚的聚乙烯多孔膜制成的隔板, 它们全部以图 4 所示方式卷绕并装在外径 14mm、长 47mm 的电池壳中, 以

国内。

而且，本发明涉及装有电动机、电源是本发明锂二次电池的电动汽车和电动自行车。充放电速率至少 1C、能量密度为每升电池体积至少 350wh 的锂二次电池用作电源。

用于本发明的碳能嵌入和脱逸锂，例如，能使用天然石墨；可从在至少 2500℃ 的高温下热处理的油焦或煤沥青焦（coal pitch coke）中获得的简单石墨形成材料；中间相碳；非晶碳；及它们的混合物。碳颗粒的平均粒径是最大 50 μm，优选在 1 ~ 20 μm 的范围内。碳颗粒的形状能是球形、块状、鳞状、纤维状、和它们的粉末状颗粒。

能与锂形成合金的金属是从 Al、Sb、B、Ba、Bi、Cd、Ca、Ga、In、Ir、Pb、Hg、Si、Ag、Sr、Te、Tl 和 Sn 构成的组中选择的至少一种元素。然而，此元素希望满足这些条件（1）其合金成分具有大的锂含量，（2）它的原子量相对小而它的比重相对大，（3）它是易还原的，（4）它与锂的合金的氧化还原电位低，（5）它的处理几乎没有任何问题，以及（6）它相对便宜。

不与锂形成合金的金属是从 Fe、Ni、Cu、Pt 和 Au 构成的组中选择的至少一种元素。然而，此元素希望满足这些条件（1）它的氧化电位高，（2）它是易还原的，（3）它的处理几乎没有任何问题，以及（4）它相对便宜。

有各种把金属包覆在碳上的方法，例如，蒸气沉积、喷镀、湿还原、电化学还原、镀敷、和气相还原气体处理，可使用与选择的金属种类相对应的最佳包覆方法。在碳上包覆的金属量希望最大为碳和金属总量的 30%，优选在 1 - 10wt % 的范围中。与锂形成合金的金属加入量同不与锂形成合金的金属加入量的重量比希望在 1：9 ~ 9：1 的范围内，优选在 1：3 ~ 3：1 的范围内。

如果与锂形成合金的金属加入量同不与锂形成合金的金属加入量的比率不在上述范围内，不能获得快速充放电（大电流充放电）的效果。

与锂形成合金的金属同不与锂形成合金的金属两者的合金由一方法形成，例如，包括步骤：用湿还原把 Cu 和 Sn 包覆在碳颗粒上，干燥碳颗粒，以及在还原气流中在特定温度下热处理已干燥碳颗粒。